

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :

Takashi FUKUDA et al. :

Serial No. [NEW] :

Attn: Application Branch

Filed December 21, 2000 :

Attorney Docket No. 2000-1743A

INFORMATION RECORDING METHOD :

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED  
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE  
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT  
ACCOUNT NO. 23-0975.

JC490 U.S. PRO  
09/741434  
12/21/00

#2  
D.C.  
3-29-01

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2000-264151, filed August 31, 2000, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Takashi FUKUDA et al.

By Matthew Jacob  
Matthew Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/pjm  
Washington, D.C. 20006  
Telephone (202) 721-8200  
December 21, 2000

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-264151

出 願 人

Applicant(s):

工業技術院長

福田 隆史

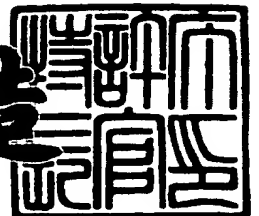
松田 宏雄

木村 龍実

2000年12月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3098351

【書類名】 特許願

【整理番号】 11801203

【提出日】 平成12年 8月31日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造殿

【国際特許分類】 G11B 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院物質工学工業  
技術研究所内

【氏名】 福田 隆史

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院物質工学工業  
技術研究所内

【氏名】 松田 宏雄

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院物質工学工業  
技術研究所内

【氏名】 須丸 公雄

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院物質工学工業  
技術研究所内

【氏名】 木村 龍実

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県野田市山崎2641 東京理科大学基礎工学部内

【氏名】 加藤 政雄

【特許出願人】

【識別番号】 000001144

【氏名又は名称】 工業技術院長 梶村 皓二

【特許出願人】

【識別番号】 597072475

【氏名又は名称】 福田 隆史

【特許出願人】

【識別番号】 597072464

【氏名又は名称】 松田 宏雄

【特許出願人】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 工業技術院物質工学工業  
技術研究所内

【氏名又は名称】 木村 龍実

【指定代理人】

【識別番号】 220000390

【氏名又は名称】 工業技術院物質工学工業技術研究所長 久保田 正明

【電話番号】 0298-61-2175

【代理人】

【識別番号】 100071825

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿形 明

【代理関係の特記事項】 特許出願人福田 隆史、松田 宏雄、木村 龍実  
の代理人

【復代理人】

【識別番号】 100071825

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿形 明

【代理関係の特記事項】 特許出願人工業技術院長の復代理人

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033547

【納付金額】 10,290円

【その他】 国以外の全ての者の持分の割合 49 / 100

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 情報記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アゾベンゼン構造を含む高分子化合物の薄膜表面の特定領域に書き込み光を照射して情報記録用凹凸パターンを形成させるに当り、前記特定領域を含むより広い領域にバイアス光を同時に照射することを特徴とする情報記録方法。

【請求項 2】 バイアス光をアブレーションが起らない強度の光にする請求項 1 記載の情報記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アゾベンゼン構造を含む高分子化合物の薄膜表面に、特定波長の光を照射して凹凸パターンを形成させ、情報記録を行う方法の改良に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

アゾベンゼン構造を含む高分子化合物の薄膜表面にその高分子化合物の吸収帯に相当する波長の光、例えばアルゴンレーザーのような 5 1 5 ~ 4 5 8 n m の波長の光を照射すると、レーザービームの幾何形状と偏光状態に応じた高分子鎖の移動が起り、表面に凹凸パターンが形成されることが知られている [「アプライド・フィジックス・レターズ (A p p l . P h y s . L e t t . ) , 第 6 6 巻 ( 1 9 9 5 年 ) , 第 1 3 6 ~ 1 3 8 ページ、同誌第 6 6 巻 ( 1 9 9 5 年 ) , 第 1 1 6 6 ~ 1 1 6 8 ページ] 。

【0 0 0 3】

この現象は、アゾベンゼン構造を含む高分子化合物の薄膜に対し、光のパターンを照射することによって、その表面部分が光の強弱に感応し、光の強い部分から弱い部分へと分子が移動する結果、凹凸が形成されることによる。そして、このようにして形成された表面の凹凸は、さらに波長の異なる光を照射するか、あ

るいは加熱によって消去が可能であるため、現像過程不要の書き換え可能なホログラムや光回折格子の可逆的形成、ビームの形状と偏光状態を正確に記録再生できる性質を利用して、高密度光情報記録方法などへの応用がはかられている。

【0004】

しかしながら、上記の現象を利用して、100nm程度の凹凸の書き込みを行うには、数分ないし数10分間という長時間にわたって光照射を継続する必要がある、これが高速性を要求される情報記録方法として実用化するための大きな障害となっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、アゾベンゼン構造を含む高分子化合物の薄膜に光照射して、表面に凹凸パターンを形成させて情報記録を行う際に、凹凸の形成速度を高速化することを目的としてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、アゾベンゼン構造を含む高分子化合物の薄膜表面に、凹凸パターンを形成させるための書き込み光を照射すると同時に、書き込み光とほぼ同じ波長のバイアス光を、書き込み光の照射領域を包含する広い領域に照射した場合に、意外にも凹凸形成速度が5倍以上加速されることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0007】

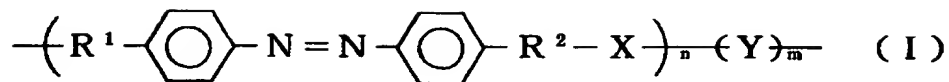
すなわち、本発明は、アゾベンゼン構造を含む高分子化合物の薄膜表面の特定領域に書き込み光を照射して情報記録用凹凸パターンを形成させるに当り、前記特定領域を含むより広い領域にバイアス光を同時に照射することを特徴とする情報記録方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明方法における情報用材料としては、アゾベンゼン構造を、その分子構造中に有する高分子化合物が用いられる。上記のアゾベンゼン構造は、一般式

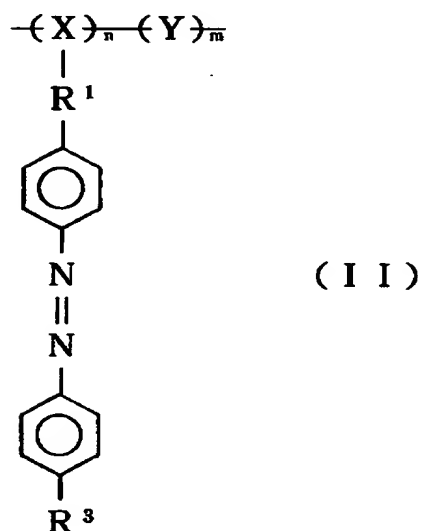
【化 1】



(式中の $\text{R}^1$ は電子供与性基、 $\text{R}^2$ は電子吸引性をもつ二価の置換基、X及びYは単結合若しくは高分子鎖を形成する他の構成単位、m及びnは1以上の整数である)

で表わされる化合物のように主鎖構造中に含まれていてもよいし、また、一般式

【化 2】



(式中の $\text{R}^1$ 、X、Y、m及びnは前記と同じ意味をもち、XとYはその末端同士が連結して環状構造を形成していてもよく、 $\text{R}^3$ は電子吸引性基である)で表わされる化合物のように側鎖として含まれていてもよい。

【0009】

前記一般式(I)及び(II)の中の電子供与性基 $\text{R}^1$ と電子吸引性基 $\text{R}^2$ 又は $\text{R}^3$ は、シストランスの光異性化を促進し、結果として凹凸パターンの書き込み速度を加速する役割を果たしている。

前記電子供与性基 $\text{R}^1$ としては、例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシル基、エーテル基などから水素原子1個を除いた残基が挙げられる。電子吸引性をもつ二価の置換基 $\text{R}^2$ としては、例えば、ジシアノエチレン基、トリシ



アノエチレン基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルメチレン基、スルホン基などが挙げられる。

また、電子吸引性基 $R^3$ としては、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アシル基、スルホニル基、ジシアノビニル基、トリシアノビニル基などが挙げられる。

#### 【0010】

骨格に用いられるX、Yは、必ずしも常に必要とされる官能基ではないが、化合物の熱的、機械的耐久性や溶媒溶解性などの材料特性を適切に与えるために用いられる。Xとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ビニルアルコール、酢酸ビニル、ビニルオキシカルボン酸、クロトン酸、アルケン、シクロアルケン、ビスシクロアルケン、マレイミド、イソプロペニルベンゼン、フマル酸、ビニルカルバゾール、ブタジエン、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルアルキルケトンなどの単量体から誘導される単位又はモノ（若しくはジ）ヒドロキシフェニレン基、イミド基、ジカルボニル基などを挙げることができ、Yとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ビニルアルコール、酢酸ビニル、ビニルオキシカルボン酸、クロトン酸、アルケン、シクロアルケン、ビスシクロアルケン、マレイミド、イソプロペニルベンゼン、フマル酸、ビニルカルバゾール、ブタジエン、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルアルキルケトンなどの単量体から誘導された単位又はモノ（若しくはジ）ヒドロキシフェニレン基、アルキレン基、イミド基、ジカルボニル基、アルキリデン基などを挙げることができる。

#### 【0011】

このアゾベンゼン構造を含む高分子化合物の数平均分子量としては、1000ないし100万の範囲、好ましくは3000ないし10万の範囲で選ばれる。

#### 【0012】

本発明に用いる高分子化合物薄膜は、適当な溶媒、例えばクロロホルム、ジクロロメタン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフランなどに、通常高分子化合物を1～30質量%、好ましくは3～10質量%の濃度で溶解した溶液を用いてスピンコート法、あるいはキャスト法により成膜する。スピンコート法による場合

、通常100～5000回転/分、好ましくは500～2000回転/分で10～500秒間回転することによって高分子化合物薄膜を形成させる。薄膜の膜厚は10nm～1mm、好ましくは300nm～10μmである。その膜厚が前記範囲よりも大きくなると表面にゆがみやひび割れが発生しやすくなり、またその膜厚が前記範囲よりも小さくなると、基板の拘束の影響が顕著に現れるため、凹凸パターンの形成が困難になる。なお、本発明においては、後の工程にて光を照射する都合上、平滑で可視光領域において透明性を有する基板上に高分子化合物薄膜を形成することが望ましい。例えば、ガラス、石英などが挙げられる。

#### 【0013】

次に添付図面に従って、本発明方法を説明する。図1は、本発明方法における照射の状態を説明するための模式図であり、書き込み光1により凹凸形成領域2に照射すると同時に、バイアス光3によって、凹凸形成領域2を包含するより広い領域4に照射する状態を示す。バイアス光には均一光又は干渉縞光を用いる。図2は、バイアス光として均一光を用いた場合に、この際書き込み光1とバイアス光3の強度の重なり状態を示すグラフである。バイアス光として干渉縞パターンの光を照射すると、凹凸の形成速度が速くなるので好ましい。

#### 【0014】

このようにして、高分子化合物薄膜に対して光を照射する光学系としては、従来CDやDVDに用いられているピット形成装置又は近接場光学顕微鏡を使用することができる。図3は、このような光学系の1例を示す説明図で、光源5から出力されたレーザービーム6は、ハーフミラー7により書き込み用ビームライン6aとバイアス用ビームライン6bに分割され、前者は波長板8a、コリメート用レンズ9、集光用レンズ10を通して、高分子化合物薄膜11に照射され、後者は波長板8b及びフィルタ12を通して強度を調節したのち、再び書き込み用ビームラインと合流し、高分子化合物薄膜11に照射される。

#### 【0015】

この際の光源5は、高分子化合物の吸収波長帯に合わせて選ばれるが、250～550nmの波長の光を発振するものが好ましい。このような光源のうち、連続光源としては、重水素ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステ

ンランプなどがあり、水銀ランプ、ホローカソードランプ、希ガス、水素、ナトリウム、カドミウムの放電管などの線スペクトル光源も用いることができる。好ましいのは、干渉性の高い連続発振型レーザー光源、例えば、ヘリウム-カドミウムレーザー、クリプトンイオンレーザー、アルゴンイオンレーザーなどであり、その他、窒素レーザー、赤外レーザーの高調波発振を利用したパルスレーザーも用いることができる。

#### 【0016】

照射する光の強度については、 $1 \sim 500 \text{ mW/cm}^2$ の範囲、好ましくは $10 \sim 200 \text{ mW/cm}^2$ の範囲である。光強度が強すぎる場合は、高分子化合物に含有されるアゾベンゼンの光分解など、材料の劣化が発生しやすくなる。また、照射する光の偏光状態は、波長板などで制御されていることが望ましく、通常、電場振動面が、水平、鉛直又は斜め $45^\circ$ の傾いた直線偏光、あるいは円偏光が用いられる。

バイアス光は、通常、書き込み光の強度の $0.01 \sim 10$ 倍、好ましくは $0.1 \sim 1$ 倍の範囲で選ばれる。

#### 【0017】

##### 【発明の効果】

本発明方法によれば、アゾベンゼン構造を含む高分子化合物の薄膜に凹凸パターンを形成させる場合、従来の方法によるよりも、5倍以上の形成速度で行うことができる。

このようにして形成された微細な凹凸パターンは、情報記録以外にも、光スイッチ、光結合器、画像相関装置、光空間変調器などにも利用することができる。

#### 【0018】

##### 【実施例】

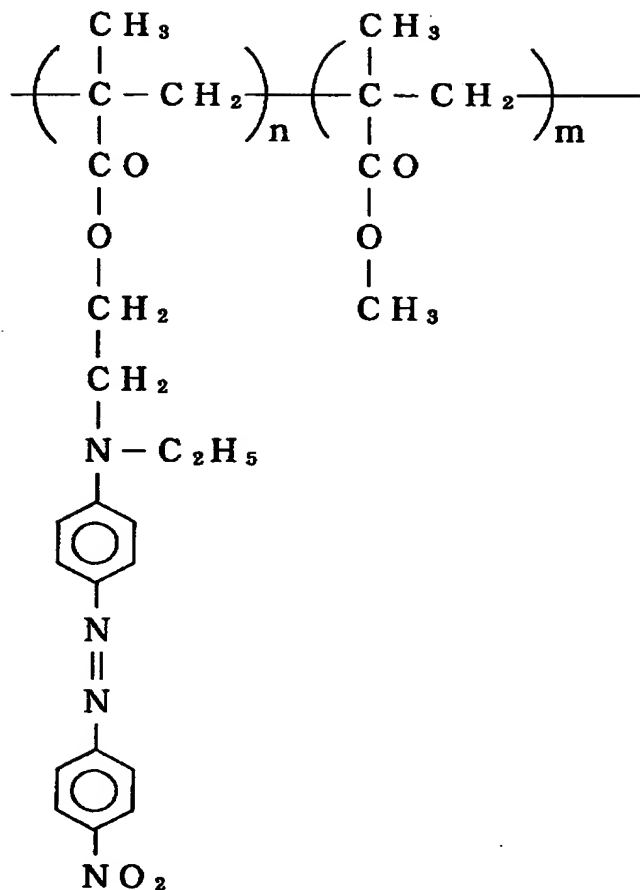
次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0019】

##### 実施例1

##### 式

## 【化3】



で表わされる循環単位からなり、共重合分率  $n : m$  が 0.36 : 0.64、数平均分子量 5900、ガラス転移温度 128℃ を有する高分子化合物をクロロホルムに溶解し、濃度 5 質量% の塗布液を調製した。

この塗布液を厚さ 1 mm のスライドガラス基板上にスピコート法（回転数 700 回転/分、回転時間 50 秒）で塗布し、乾燥して厚さ 1 μm の薄膜を形成させた。

次にアルゴンイオンレーザーの波長 488 nm のラインを、書き込み光及びバイアス光として用い、凹凸パターンを形成した。この際、書き込み光としては、斜め 45° 方向に電場振動面をもつ強度 181.85 mW/cm<sup>2</sup> の直線偏光を用い、バイアス光としては、鉛直方向に電場振動面をもつ直線偏光の干渉縞光（縞の間隔約 3 μm）を用い、強度を 0～89.86 mW/cm<sup>2</sup> の範囲内で変化させた。この結果を図 4 に示す。この図から分るように、バイアス光強度 0 mW

$\text{J}/\text{cm}^2$ の場合、書き込み光により形成されたピットの深さが5.8nmであったのに対し、バイアス光強度89.96mW/ $\text{J}/\text{cm}^2$ の場合、形成されたピットの深さは57.3nmであり、ほぼ10倍に書き込み速度が加速された。

【0020】

## 実施例2

実施例1におけるバイアス光を円偏光に変えた以外は、実施例1と同様にして凹凸パターンを形成した。この結果を図5に示す。この図から分るように、バイアス光強度0mW/ $\text{J}/\text{cm}^2$ の場合、書き込み光により形成されたピットの深さが5.8nmであったのに対し、バイアス光強度89.96mW/ $\text{J}/\text{cm}^2$ の場合、形成されたピットの深さは28.9nmであり、ほぼ5倍に書き込み速度が加速された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法における照射状態を示す模式図。

【図2】 書き込み光とバイアス光の強度の重なりを示すグラフ。

【図3】 本発明方法の光学系の1例を示す説明図。

【図4】 実施例1におけるバイアス光の強度変化と凹凸の深さとの関係を示すグラフ。

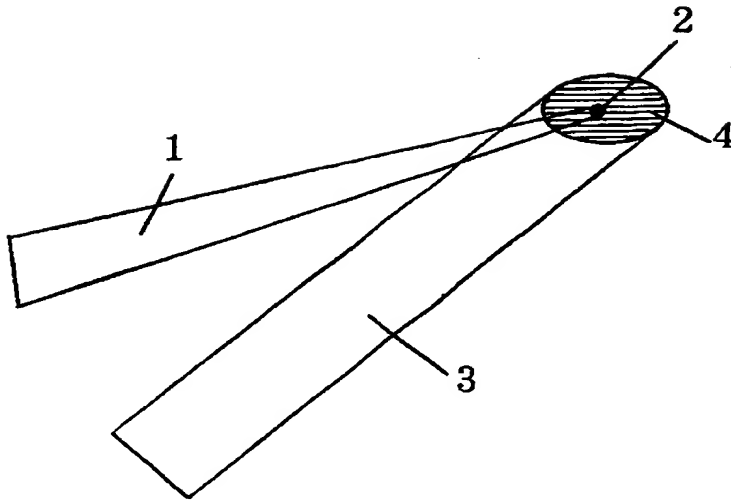
【図5】 実施例2におけるバイアス光の強度変化と凹凸の深さとの関係を示すグラフ。

【符号の説明】

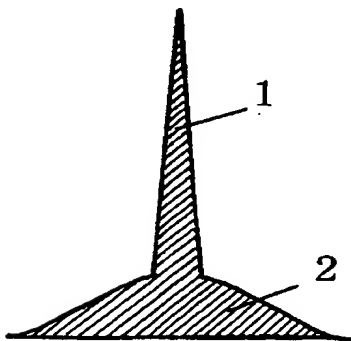
- 1 書き込み光
- 3 バイアス光
- 5 光源
- 6, 6a, 6b レーザービーム
- 7 ハーフミラー
- 8a, 8b 波長板
- 9 コリメート用レンズ
- 10 集光用レンズ
- 11 高分子化合物薄膜

【書類名】 図面

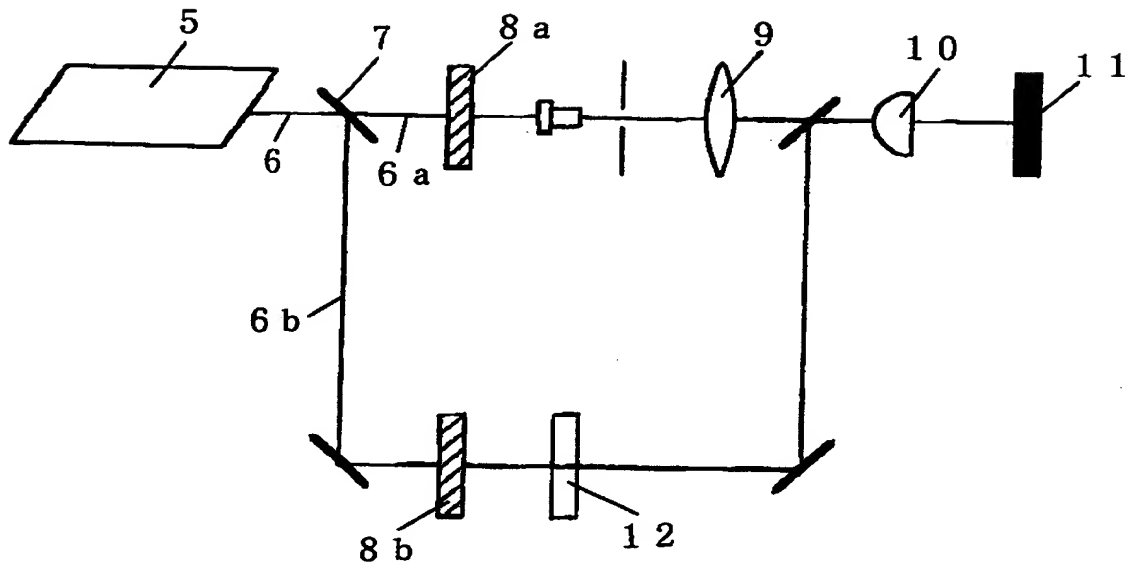
【図1】



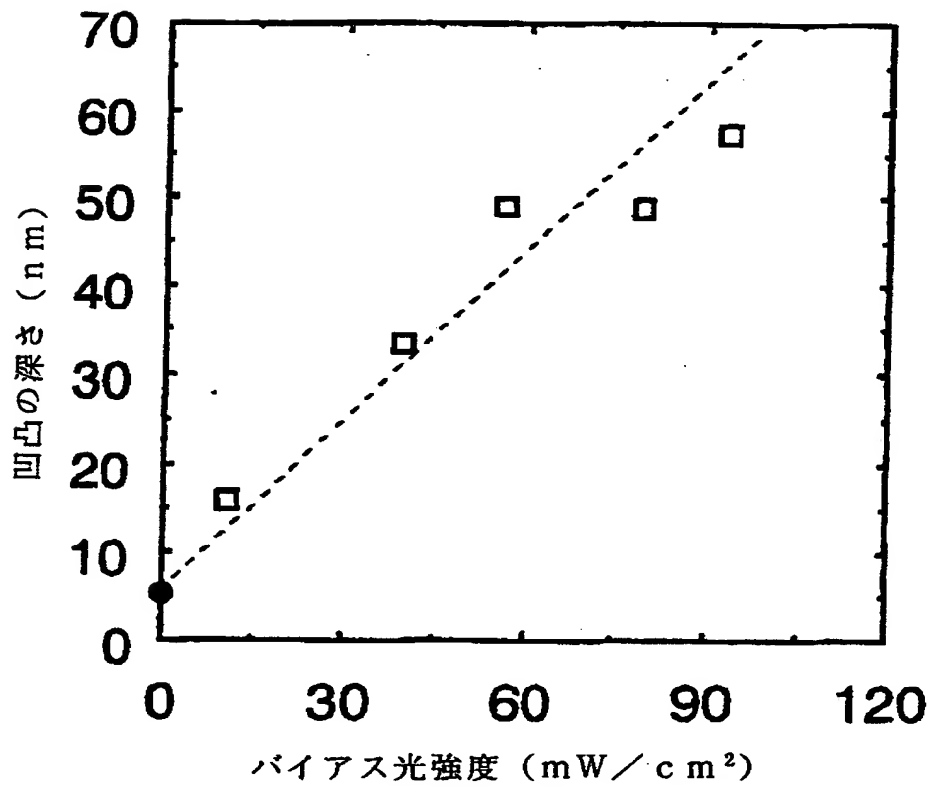
【図2】



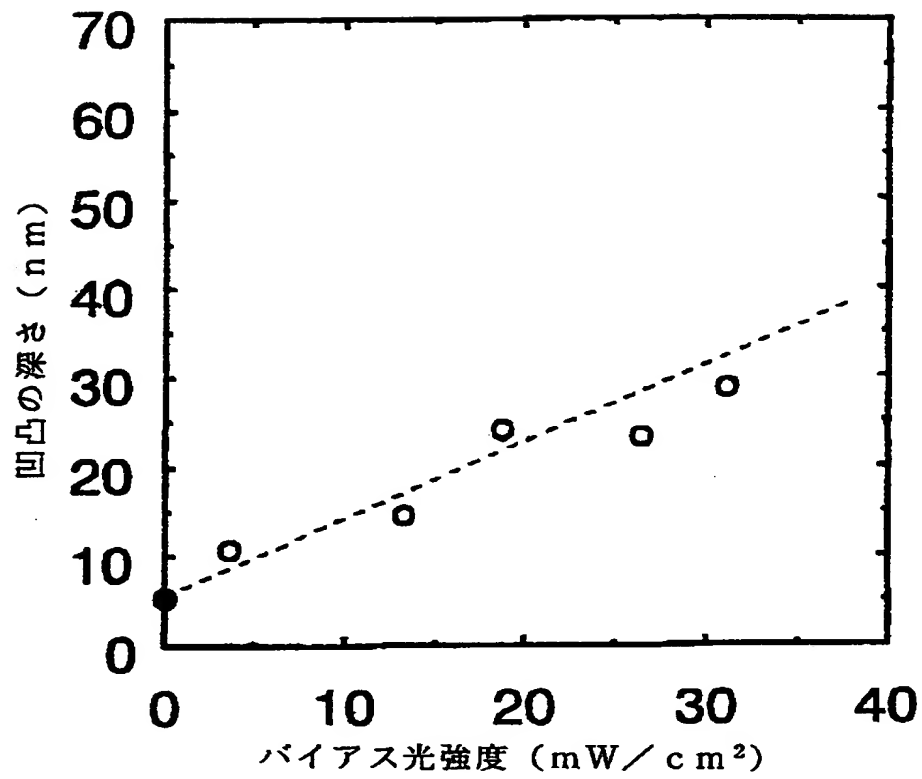
【図 3】



【図 4】



【図5】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アゾベンゼン構造を含む高分子化合物の薄膜に光照射して、表面に凹凸パターンを形成させて情報記録を行う際に、凹凸の形成速度を高速化することを目的とする。

【解決手段】 アゾベンゼン構造を含む高分子化合物の薄膜表面の特定領域（2）に書き込み光（1）を照射して情報記録用凹凸パターンを形成させるに当り、前記特定領域（2）を含むより広い領域（4）にバイアス光（3）を同時に照射する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001144]

1. 変更年月日	1990年 9月20日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
氏 名	工業技術院長

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [597072475]

1. 変更年月日 1998年 4月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 茨城県つくば市並木4-802-205

氏 名 福田 隆史

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [597072464]

1. 変更年月日 1997年 5月 8日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 茨城県つくば市吾妻1丁目408棟302号  
氏 名 松田 宏雄